

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference 87554-9609KK	FOR FURTHER ACTION see Notification of Transmittal of International Search Report (Form PCT/ISA/220) as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/HU 98/00034	International filing date (day/month/year) 31/03/1998	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 06/10/1997
Applicant BARSI, Péter et al.		

This International Search Report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This International Search Report consists of a total of 2 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. ☐ Certain claims were found unsearchable (see Box I).

2. ☐ Unity of invention is lacking (see Box II).

3. ☐ The international application contains disclosure of a **nucleotide and/or amino acid sequence listing** and the international search was carried out on the basis of the sequence listing

☐ filed with the international application.

☐ furnished by the applicant separately from the international application,

☐ but not accompanied by a statement to the effect that it did not include matter going beyond the disclosure in the international application as filed.

☐ Transcribed by this Authority

4. With regard to the title, ☒ the text is approved as submitted by the applicant

☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the abstract,

☒ the text is approved as submitted by the applicant

☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box III. The applicant may, within one month from the date of mailing of this International Search Report, submit comments to this Authority.

6. The figure of the **drawings** to be published with the abstract is:

Figure No. 1 ☒ as suggested by the applicant.

☐ None of the figures.

☐ because the applicant failed to suggest a figure.

☐ because this figure better characterizes the invention.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/HU 98/00034

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C10B53/00 C10B1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C10B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 89 04355 A (HOLLAND) 18 May 1989 see page 5, paragraph 5 - page 6, paragraph 1 see page 7, paragraph 2 ---	1
A	DE 38 35 451 A (BERGMANN) 19 April 1990 see column 5, line 38 - column 6, line 32 ---	1,2
A	DE 35 31 647 A (KLÖCKNER-HUMBOLDT-DEUTZ) 12 March 1987 see column 7, line 28-63 ---	1
A	US 4 235 676 A (CHAMBERS) 25 November 1980 see column 3, line 5 - column 5, line 47 ---	1,6
A	DE 37 21 451 C (ASEA BROWN BOVERI) 8 December 1988 see column 1; claims 1-4 -----	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 July 1998

Date of mailing of the international search report

28/07/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wendling, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/HU 98/00034

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 8904355	A	18-05-1989	DE 3880155 A EP 0409835 A JP 3502202 T US 5084141 A US 5330623 A	13-05-1993 30-01-1991 23-05-1991 28-01-1992 19-07-1994
DE 3835451	A	19-04-1990	NONE	
DE 3531647	A	12-03-1987	NONE	
US 4235676	A	25-11-1980	NONE	
DE 3721451	C	08-12-1988	CN 1030248 A,B EP 0297432 A JP 1045493 A US 4851084 A	11-01-1989 04-01-1989 17-02-1989 25-07-1989

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 87554-9609KK	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/HU98/00034	International filing date (day/month/year) 31/03/1998	Priority date (day/month/year) 06/10/1997
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C10B53/00		
Applicant BARSİ, Péter et al.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.



2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

- ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e. sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 27/04/1999	Date of completion of this report 18.10.99
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Authorized officer Gosselin, D Telephone No. +49 89 2399 8400 

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. PCT/HU98/00034

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*substitute sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

Description, pages:

1-7 as originally filed

Claims, No.:

1-7 as originally filed

Drawings, sheets:

1/1 as originally filed

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages:
☐ the claims, Nos.:
☐ the drawings, sheets:

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70.2(c)):

4. Additional observations, if necessary:

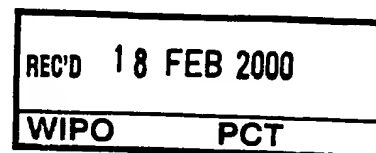
**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. PCT/HU98/00034

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims 1-7
	No: Claims
Inventive step (IS)	Yes: Claims
	No: Claims 1-7
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims
	No: Claims 1-7



2. Citations and explanations

see separate sheet

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

see separate sheet

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

Re Item V

Reasoned statement under Rule 66.2(a)(ii) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. The subject-matter of claims 1 to 7 is novel over the disclosure of the document cited in the search report (article 33(1) and (2) PCT).

It differs at least from the apparatus disclosed in the cited documents by the presence of an heat exchanger located between the pyrolysis furnace and the solid sump. The recycled gaseous fraction, which results from the condensation and separation of the pyrolysis products, are contacted in the heat exchanger with hot solids issued of the furnace in order to recover heat.

2. However, the subject-matter of claims 1 to 7 does not apparently involve an inventive step (Article 33(1) and (3) PCT).

The application documents do not comprise evidence that a surprising technical effect could have been obtained, or that a specific technical problem could have been solved, by the introduction of a heat exchange vessel in the recirculation loop of the gases.

The technical problem defines in the application is no more than the common practice in the art, which is to recover heat every where and every time it is possible in order to optimize the energetic balance of an installation. In view of the document cited in the search report, it is obvious that heat, which is necessary for the pyrolysis, can be recovered by recycling the gaseous fraction of the pyrolysis products (Figures 1 and 2 of WO 89 04355 A) or obtained by directly burning this gaseous fraction (US 4 235 676 A). The use of gas closed loop, even with an additional heat exchanger, is merely one of several straightforward possibilities from which the skilled person would select, in accordance with circumstances, without the exercise of inventive skill, in order to recover as much energy as possible and to provide the furnace with the necessary heat limiting or avoiding the use of external energy.

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT - SEPARATE SHEET**

International application No. PCT/HU98/00034

Re Item VII

Certain defects in the international application

1. The reference of the Hungarian patent application on page 2, lines 18 and 19, should be replaced by T/40833.
2. Page 5, line 7, one should read "control valve 9".

Re Item VIII

Certain observations on the international application

1. The wording of claim 1 of the application should be apparently revised in order to meet the requirements of clarity and conciseness of Article 6 PCT.
- 1a. The language of the claim is apparently not consistent. The relation between the conduit 17, the heat exchanger, the solid sump and the furnace is not clear.

It should be indicated that the gaseous fraction of the pyrolysis products is recycled to the furnace via line 17 and that, before being introduced into the furnace, it is passed into the heat exchanger where it is contacted with the hot solids, which are transferred from the furnace to the solid sump.


- 1b. Conduit 18 cannot apparently be regarded as a "by-pass conduit". The gas, which is passed into conduit 18 is burned in the heating apparatus 2. It is neither returned into line 17 nor directly introduced into the furnace. Consequently, this gas fraction is not by-passed. The term "by-pass" is unappropriated and confusing.

PCT

WIPO PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 87554-9609KK	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/HU98/00034	International filing date (day/month/year) 31/03/1998	Priority date (day/month/year) 06/10/1997
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C10B53/00		
Applicant BARSÍ, Péter et al.		
<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e. sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of sheets.</p>		
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <ul style="list-style-type: none">I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the reportII <input type="checkbox"/> PriorityIII <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicabilityIV <input type="checkbox"/> Lack of unity of inventionV <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statementVI <input type="checkbox"/> Certain documents citedVII <input checked="" type="checkbox"/> Certain defects in the international applicationVIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application		
Date of submission of the demand 27/04/1999	Date of completion of this report 18. 10. 99	
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Authorized officer Gosselin, D Telephone No. +49 89 2399 8400	



**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. PCT/HU98/00034

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*substitute sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

Description, pages:

1-7 as originally filed

Claims, No.:

1-7 as originally filed

Drawings, sheets:

1/1 as originally filed

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages:
☐ the claims, Nos.:
☐ the drawings, sheets:

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70.2(c)):

4. Additional observations, if necessary:

Re Item V

Reasoned statement under Rule 66.2(a)(ii) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. The subject-matter of claims 1 to 7 is novel over the disclosure of the document cited in the search report (article 33(1) and (2) PCT).

It differs at least from the apparatus disclosed in the cited documents by the presence of an heat exchanger located between the pyrolysis furnace and the solid sump. The recycled gaseous fraction, which results from the condensation and separation of the pyrolysis products, are contacted in the heat exchanger with hot solids issued of the furnace in order to recover heat.

2. However, the subject-matter of claims 1 to 7 does not apparently involve an inventive step (Article 33(1) and (3) PCT).

The application documents do not comprise evidence that a surprising technical effect could have been obtained, or that a specific technical problem could have been solved, by the introduction of a heat exchange vessel in the recirculation loop of the gases.

The technical problem defines in the application is no more than the common practice in the art, which is to recover heat every where and every time it is possible in order to optimize the energetic balance of an installation. In view of the document cited in the search report, it is obvious that heat, which is necessary for the pyrolysis, can be recovered by recycling the gaseous fraction of the pyrolysis products (Figures 1 and 2 of WO 89 04355 A) or obtained by directly burning this gaseous fraction (US 4 235 676 A). The use of gas closed loop, even with an additional heat exchanger, is merely one of several straightforward possibilities from which the skilled person would select, in accordance with circumstances, without the exercise of inventive skill, in order to recover as much energy as possible and to provide the furnace with the necessary heat limiting or avoiding the use of external energy.

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. PCT/HU98/00034

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims
	No: Claims 1-7
Inventive step (IS)	Yes: Claims
	No: Claims 1-7
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims
	No: Claims 1-7

2. Citations and explanations

see separate sheet

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

see separate sheet

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT - SEPARATE SHEET**

International application No. PCT/HU98/00034

Re Item VII

Certain defects in the international application

1. The reference of the Hungarian patent application on page 2, lines 18 and 19, should be replaced by T/40833.
2. Page 5, line 7, one should read "control valve 9".

Re Item VIII

Certain observations on the international application

1. The wording of claim 1 of the application should be apparently revised in order to meet the requirements of clarity and conciseness of Article 6 PCT.
- 1a. The language of the claim is apparently not consistent. The relation between the conduit 17, the heat exchanger, the solid sump and the furnace is not clear.

It should be indicated that the gaseous fraction of the pyrolysis products is recycled to the furnace via line 17 and that, before being introduced into the furnace, it is passed into the heat exchanger where it is contacted with the hot solids, which are transferred from the furnace to the solid sump.

- 1b. Conduit 18 cannot apparently be regarded as a "by-pass conduit". The gas, which is passed into conduit 18 is burned in the heating apparatus 2. It is neither returned into line 17 nor directly introduced into the furnace. Consequently, this gas fraction is not by-passed. The term "by-pass" is unappropriated and confusing.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 01 June 1999 (01.06.99)	
International application No. PCT/HU98/00034	Applicant's or agent's file reference 87554-9609KK
International filing date (day/month/year) 31 March 1998 (31.03.98)	Priority date (day/month/year) 06 October 1997 (06.10.97)
Applicant BARSİ, Péter et al.	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

27 April 1999 (27.04.99)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer C. Carrié Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 88113623.8

51 Int. Cl.⁴: C10G 9/32

22 Anmeldetag: 20.08.88

30 Priorität: 29.08.87 DE 3728871

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.03.89 Patentblatt 89/10

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE GB IT LI NL SE

71 Anmelder: Asea Brown Boveri
Aktiengesellschaft
Kallstadter Strasse 1
D-6800 Mannheim-Käfertal(DE)

72 Erfinder: Kaminsky, Walter, Prof. Dr.
Buschweg 52
D-2080 Pinnberg-Waldenau(DE)
Erfinder: Steffensen, Uwe
Anita-Ree-Strasse 6
D-2050 Hamburg 80(DE)

74 Vertreter: Rupprecht, Klaus, Dipl.-Ing. et al
c/o Asea Brown Boveri Aktiengesellschaft
Zentralbereich Patente Postfach 100351
D-6800 Mannheim 1(DE)

54 Verfahren zum pyrolytischen Verwerten von Destillations-rückstand.

57 Destillationsrückstand, der bei der fraktionierten Destillation von Altöl, Abfallöl oder dgl. anfällt, wird auf fließfähigem Zustand erhitzt und unter Abschirmung gegen eine weitere Erhitzung in einen Pyrolysereaktor (10) eingebracht. Hier wird der Destillationsrückstand durch ein Wirbelbett (16), das auf 400 bis 900° C indirekt aufgeheizt wurde, einer Pyrolyse unterworfen.

Hierdurch wird der Destillationsrückstand zu ungefähr 90 % in verwertbare Pyrolyseöle und Pyrolysegase umgewandelt.

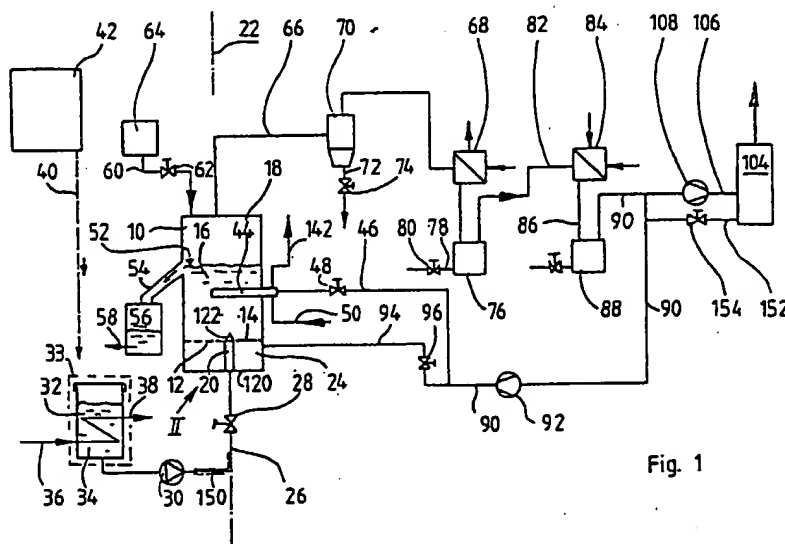


Fig. 1

Xerox Copy Centre

EP 0 305 847 A1

68-100er
 76
 82
 88
 70

Verfahren zum pyrolytischen Verwerten von Destillationsrückstand

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum pyrolytischen Verwerten von Destillationsrückstand, der bei der thermischen Aufarbeitung von Altöl und/oder Abfallöl anfällt.

Aus dem internen Stand der Technik ist es bekannt, zur Verwertung von Altölen oder Abfallölen diese einer chemischen Vorbehandlung zu unterwerfen und dann einer fraktionierten Destillation zuzuführen.

5 Durch die chemische Vorbehandlung werden die im Altöl vorhandenen Schadstoffe gebunden, durch die fraktionierte Destillation werden wertvolle, verwertbare Öle gewonnen. Die bei der Destillation anfallenden Rückstände, die bei Umgebungstemperatur zähflüssig oder halbfest bis fest sind, werden pyrolytisch zersetzt. Das hierbei gewonnene Pyrolysegas wird vorzugsweise als Heizgas für die fraktionierte Destillation eingesetzt, die entstandenen Pyrolyseöle werden weiterverarbeitet oder zusammen mit dem Altöl der
10 fraktionierten Destillation zugeführt.

Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, mit dem die anfallenden Destillationsrückstände auf einfache und kostengünstige Weise verarbeitet werden können. Darüberhinaus soll das Verfahren störungsfrei und an die Konsistenz der Destillationsrückstände leicht anpaßbar sein.

15 Die Lösung dieser Aufgabe besteht nun darin, daß der Destillationsrückstand in fließfähigem Zustand, jedoch höchstens mit einer Grenztemperatur, die unterhalb der Verkokungstemperatur des Destillationsrückstandes liegt und einen Sicherheitsabstand zur Verkokungstemperatur aufweist und unter Abschirmung gegen eine die Grenztemperatur übersteigende, weitere Erhitzung in einen Pyrolyse-Reaktor eingebracht und in einem auf 400 bis 900 °C indirekt aufgeheizten Wirbelbett einer Pyrolyse unterworfen wird.

20 Es wird also der Destillationsrückstand zweckmäßig durch Erhitzen in gut fließfähigen und pumpfähigen Zustand versetzt, wobei insbesondere je nach Konsistenz und Zusammensetzung des Destillationsrückstands der Grad der Erhitzung gewählt wird. Der fließfähige Destillationsrückstand darf jedoch eine Temperatur nicht überschreiten, oberhalb welcher der Destillationsrückstand zur Verkokung neigt. Denn durch eine Verkokung wäre das Einbringen des Destillationsrückstands in den Pyrolyse-Reaktor sehr
25 erschwert oder unmöglich. Um eine ungewollte Aufheizung des Destillationsrückstands auf die Verkokungstemperatur während des Transports von der Erwärmungsstelle zum Pyrolyse-Reaktor zu vermeiden, darf der Destillationsrückstand nur bis zu einer Grenztemperatur erhitzt werden, die einen Sicherheitsabstand zur Verkokungstemperatur aufweist. Desweiteren wird der fließfähige Destillationsrückstand gegen ungewollte weitere Erhitzung abgeschirmt. Durch diese Maßnahmen ist eine störungsfreie Förderung des Destillationsrückstands in den Pyrolyse-Reaktor gewährleistet. Hier wird der fließfähige Destillationsrückstand in
30 überraschender Weise schnell thermisch zersetzt, ohne daß das Wirbelbett durch Koksbildung verklebt.

Eine Verklebung wird dadurch verhindert, daß durch das Wirbelgas, das für die Bildung des Wirbelbettes erforderlich ist, der schlagartig verdampfte Destillationsrückstand mitgerissen wird, bevor es zu einer Verkokung und Verklebung des Wirbelbettes kommt. Das Wirbelbett wird zweckmäßig durch die Verwirbelung von feinkörnigem Wirbelmaterial, insbesondere Sand, Aluminiumoxid oder Koks gebildet.
35

Die Verkokungstemperatur des Destillationsrückstandes ist je nach seiner Zusammensetzung unterschiedlich, sie wird am besten durch Versuche ermittelt. Als Grenztemperatur des Destillationsrückstandes wird als Sicherheitsabstand eine Temperatur gewählt, die mindestens ungefähr 50 °C kleiner ist als die Verkokungstemperatur des Destillationsrückstandes.

40 Dies gilt insbesondere für Verkokungstemperaturen über ungefähr 200 °C. Liegt die Verkokungstemperatur unter ungefähr 200 °C, so ist es oft zweckmäßig, den Sicherheitsabstand geringer zu wählen, vorzugsweise 10 °C, um eine ausreichende Fließ- und Pumpfähigkeit des Destillationsrückstands zu erreichen.

Die Verkokungstemperatur des Destillationsrückstandes ist im allgemeinen abhängig vom Gehalt an vielkernigem aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen derart, daß bei Destillationsrückstand mit geringem Gehalt an diesen Kohlenwasserstoffverbindungen die Verkokungstemperatur höher ist als bei hohem Gehalt an polyaromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen.
45

Der Destillationsrückstand von hocharomatischen Ölen, die z.B. aus Kohle gewonnen werden, kann in Gegenwart von Metallteilen eine Verkokungstemperatur von ungefähr 350 °C aufweisen. Der Destillationsrückstand von paraffinreichen Ölen, die z.B. aus Erdölen gewonnen werden, besitzt eine Verkokungstemperatur von ungefähr 400 °C oder darüber.
50

Als Verkokungstemperatur wird jene Temperatur verstanden, bei der ein Aufcracken von hochmolekularen Kohlenwasserstoffverbindungen zu einem Gerüst aus Kohlenstoff beginnt. Dieses Kohlenstoffgerüst (Koks) fällt in fester oder halbfester Form an und führt zu Verengungen und Verstopfungen von Rohren und Pumpen.

Zweckmäßig wird der Destillationsrückstand auf Grenztemperatur erhitzt und mit dieser Temperatur in

den Pyrolysereaktor eingebracht. Denn durch die Vorwärmung wird die weitere Erhitzung des Destillationsrückstandes auf Pyrolysetemperatur im Pyrolysereaktor sehr erleichtert und sehr beschleunigt, so daß seine Verdampfung und Zersetzung im Wirbelbett schlagartig erfolgt.

Insgesamt gesehen wird durch das erfindungsgemäße Verfahren eine störungsfreie Pyrolyse mit hohem Massendurchsatz erreicht.

Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung wird das Wirbelbett durch mindestens ein gasbefeuertes Strahlheizrohr, insbesondere Mantelstrahlrohr, beheizt. Da diese an sich bekannten Mantelstrahlheizrohre Temperaturen von rund 1000 bis 1100 °C erreichen, wird eine rasche Erhitzung des zugeführten Destillationsrückstandes selbst bei hohem Durchsatz an Destillationsrückstand erreicht. Für die Beheizung der Mantelstrahlheizrohre wird vorteilhaft bei der Pyrolyse gewonnenes Pyrolysegas benutzt.

Für eine schnelle Aufheizung und thermische Zersetzung des Destillationsrückstandes im Pyrolysereaktor ist es am besten, wenn der Destillationsrückstand in fein verteilter Form in das Wirbelbett eingebracht wird. Hierzu ist es empfehlenswert, daß der Destillationsrückstand mit Hilfe mindestens einer durch eine thermische Isolierung gegen Erhitzung abgeschirmte Sprühdüse in das Wirbelbett eingesprüht wird. Die Isolierung besteht hierbei vorteilhaft aus einer auf der Sprühdüse angebrachten Porzellanschicht.

Für die Abschirmung gegen eine ungewollte weitere Erhitzung des fließfähigen Destillationsrückstandes über die Grenztemperatur während der Förderung von der Erhitzungsstelle in das Wirbelbett sind verschiedene Möglichkeiten gegeben. Ist der Destillationsrückstand bereits bei einer Temperatur fließfähig, die weit unterhalb der Grenztemperatur liegt, so genügt es in vielen Fällen, daß der Destillationsrückstand in den unteren, kältesten Bereich des Wirbelbettes eingebracht wird. Eine zusätzliche Aufheizung des Destillationsrückstandes ist wegen der dort vorhandenen, relativ kalten Bauteile des Pyrolysereaktors kaum zu befürchten.

Das gleiche trifft auch dann zu, wenn der Destillationsrückstand in jenen Bereich des Wirbelbettes eingeführt wird, in dem das für die Bildung des Wirbelbettes erforderliche Wirbelgas in den Pyrolyse-Reaktor eingeführt wird.

Ist es jedoch erforderlich oder gewünscht, den Destillationsrückstand bis an die Grenztemperatur zu erhitzen, um ihn in fließfähigen und pumpfähigen Zustand zu versetzen und oder ihn möglichst weitgehend vorzuwärmen, so empfiehlt es sich, den fließfähigen Destillationsrückstand durch einen mit einer Kühlung versehenen Zufuhrkanal in den Pyrolysereaktor einzuführen. Hierdurch wird selbst bei hoher Temperatur der benachbarten Bauteile des Pyrolysereaktors eine zusätzliche und unerwünschte weitere Erhitzung des fließfähigen Destillationsrückstands mit Sicherheit vermieden.

In ganz bevorzugter Weise wird das erfindungsgemäße Verfahren angewendet zum Verwerten von Destillationsrückstand, der bei der Aufarbeitung von Chlorverbindungen enthaltendem Altöl oder Abfallöl anfällt, wobei die Chlorverbindungen vor der fraktionierten Destillation des Altöls oder Abfallöls durch metallisches Natrium umgewandelt wurden.

Aus dem Stand der Technik ist es bekannt, Altöle oder Abfallöle, die chlorhaltige, organische Verunreinigungen aufweisen, mit fein verteiltem metallischem Natrium zu behandeln, wodurch die Verunreinigungen zu Natriumchlorid umgewandelt werden (Aufsatz: "Reinigen mit metallischem Natrium" aus "Chemische Rundschau", Jahrgang 1986, Ausgabe 21, Seite 18, VCH-Verlagsgesellschaft, D 6940 Weinheim). Die bei der anschließenden fraktionierten Destillation anfallenden Destillationsrückstände werden dann gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren weiterbehandelt. Durch die Verknüpfung des bekannten Verfahrens zur Chlorbindung mit dem Verfahren gemäß der Erfindung ist ein überraschend einfacher Weg gezeigt, mit dem sich besonders kritische Altöle entsorgen und verwerten lassen. Als bezüglich der Entsorgung besonders kritische Altöle gelten

- Öle mit hohem Anteil an polychlorierten Biphenylen (PCB), die in der Vergangenheit als Transformatorenöle dienten,
- Öle mit chlorierten Dioxinen und Furanen,
- Sickeröle aus Mülldeponien, die erfahrungsgemäß einen hohen chlorierten Schadstoffanteil aufweisen,
- Kohlenwasserstoffe, die in chemischen Reinigungsanlagen anfallen und
- Abfallöle, die mit Transformatorenölen vermischt sind.

Durch die vorgenannte Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, diese kritischen Altöle bis auf einen Pyrolyserückstand von ungefähr 2 bis 4 Gew.% zu verwerten. Da der Pyrolyserückstand nur umweltverträgliche anorganische Salze enthält, kann dieser unbedenklich deponiert werden.

Da das im Destillationsrückstand enthaltene Natriumchlorid verunreinigt ist und daher zum Schmelzen neigt, bestanden Bedenken, ob dies nicht zu einer Verklebung und somit einer Inaktivierung des Wirbelbettes führen könnte. In überraschender Weise traf dies jedoch nicht zu, da, wie sich gezeigt hat, die aufzuschmelzenden Salzanteile von den Poren des körnigen Pyrolyserückstands, der sich im Wirbelbett aus anorganischen, nicht schmelzenden Beimengungen und wenig Ruß bildet, aufgesogen werden.

Um Schwefelverbindungen, die im Destillationsrückstand enthalten sind, im Wirbelbett zu binden, empfiehlt es sich, zusätzlich pulverförmigen Kalk, Calciumoxid oder Dolomit in das Wirbelbett einzubringen. Die Korngröße dieser Stoffe beträgt maximal 1 mm.

Weitere Merkmale und Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens gehen aus der folgenden Beschreibung von Pyrolyse-Anlagen hervor, die für die Durchführung des Verfahrens geeignet sind und in den Zeichnungen schematisch dargestellt sind.

Hierbei zeigt:

Figur 1 Das vereinfachte Schaltschema einer Pyrolyse-Anlage, deren Pyrolyse-Reaktor einen Wirbelboden aufweist,

Figur 2 den Bereich der Einführungsstelle des Destillationsrückstands in den Pyrolyse-Reaktor als Einzelheit II der Figur 1 und in größerer Darstellung,

Figur 3 eine Ausführungsvariante des Gegenstands der Figur 2,

Figur 4 eine Ausführungsvariante des Pyrolyse-Reaktors der Figur 1 als Einzelheit,

Figur 5 die Einführung des Destillationsrückstands in den Pyrolyse-Reaktor der Figur 4 als Einzelheit V der Figur 4 in größerem Maßstabe,

Figur 6 ein zur Beheizung des Wirbelbettes eingesetztes Mantelstrahlheizrohr als Einzelheit in zentralen Längsschnitt und in gegenüber den Figuren 1 und 4 größerer Darstellung und

Figur 7 den Endbereich der Sprühdüse als Einzelheit und in größerem Maßstab im axialen Vertikalschnitt,

Gemäß Figur 1 weist die Pyrolyse-Anlage einen stehenden, kreiszylindrischen Pyrolyse-Reaktor 10 auf. Im Innenraum des Pyrolyse-Reaktors ist ein horizontal verlaufender Düsenboden 12 angeordnet, der eine Vielzahl gleichmäßig verteilter Öffnungen 14 aufweist. Der Abstand des Düsenbodens 12 vom unteren Ende des Pyrolyse-Reaktors beträgt ungefähr 10 bis 20 % seiner lichten Höhe. Oberhalb des Düsenbodens 12 bildet sich während des Betriebs das Wirbelbett 16 aus, wobei oberhalb des Wirbelbettes ein freier Raum 18 verbleibt, in dem sich das Pyrolysegas sammelt. Die lichte Höhe des freien Raumes 18 beträgt ungefähr 15 bis 25 % der lichten Höhe des Pyrolyse-Reaktors 10.

In das Wirbelbett 16 mündet das Zufuhrrohr 20 für den fließfähigen Destillationsrückstand. Das Zufuhrrohr verläuft hierbei ungefähr in der vertikalen Längsachse 22 des Pyrolyse-Reaktors 10 und ist vom Außenraum durch den unterhalb des Düsenbodens 12 angeordneten Wirbelgasraum 24 sowie durch den Düsenboden 12 bis in das Wirbelbett 16 geführt. Das Zufuhrrohr 20 ragt ungefähr auf einer Länge, die dem zwei- bis fünffachen seines Durchmesser entspricht, in das Wirbelbett 16. Nähere Erläuterungen zu dem Zufuhrrohr 20 werden bei der Erläuterung der Figur 2 gegeben. Zweckmäßig sind mehrere, gleichmäßig über den Düsenboden verteilte Zufuhrrohre vorgesehen.

An das in der Zeichnung untere Ende des Zufuhrrohres 20 ist eine Rohrleitung 26 angeschlossen, die unter Einfügung eines Drossel- und Absperrorgans 28 sowie einer Pumpe 30 an einen stehenden, geschlossenen Behälter 32 angeschlossen ist. Der Behälter 32 ist mit einer thermischen Isolierung 33 versehen und dient zur Aufnahme des Destillationsrückstandes. Außerdem ist der Behälter 32 mit einer Heizung 34 versehen, die zweckmäßig als Rohrschlange ausgebildet ist. Durch die Rohrschlange wird mit Hilfe der Leitungen 36 und 38 ein heißer Wärmeträger, insbesondere Dampf, geführt. Ebenso zweckmäßig ist eine elektrische- oder gasbeheizte Rohrschlange, wobei als Heizgas Pyrolysegas benutzt wird.

Wird die in Figur 1 dargestellte Pyrolyse-Anlage in Verbindung mit einer Aufbereitungsanlage betrieben, so wird der Destillationsrückstand aus der Aufbereitungsanlage in den Behälter 32 transportiert. Dies ist durch die gestrichelte und mit einem Pfeil versehene Linie 40 angedeutet, welche die schematisch dargestellte Aufbereitungsanlage 42 mit dem Behälter 32 verbindet. Die Aufbereitungsanlage arbeitet nach einem Verfahren, das in dem Aufsatz "Reinigen mit metallischem Natrium" in der Ausgabe 21, Seite 184 der "Chemischen Rundschau" Jahrgang 1986 beschrieben ist. Auf die Offenbarung dieses Aufsatzes wird hier ausdrücklich Bezug genommen. Die im Schaltschema des Aufsatzes angedeutete Pyrolyse wird mit dem vorliegenden, erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt. Bei diesem bekannten Verfahren wird das Altöl oder Abfallöl mit feinverteiltem metallischem Natrium verarbeitet. Hierdurch ist es möglich, organische Chlorverbindungen und andere Verunreinigungen von dem Altöl oder Abfallöl abzutrennen. Hiermit werden auch PCB-Anteile des Altöls oder Abfallöls zuverlässig zerstört. Diese Zerstörung geschieht dadurch, daß sich das chemisch gebundene Chlor mit dem Natrium zu Natriumchlorid (Kochsalz) verbindet. Durch eine fraktionierte Destillation werden anschließend bis zu 80% des entgifteten und von Verunreinigungen befreiten Altöls oder Abfallöls zu hochwertigen Ölen weiterverarbeitet. Die bei der fraktionierten Destillation entstehenden Destillationsrückstände werden, wie weiter oben beschrieben, in den Behälter 32 eingebracht. Selbstverständlich ist das Verfahren gemäß vorliegender Erfindung nicht beschränkt auf eine Verarbeitung von solchen Destillationsrückständen, das erfindungsgemäße Verfahren ist vielmehr geeignet für die Verwertung von Altöl- oder Abfallöl-Destillationsrückständen jeder Art.

Für die Beheizung des Wirbelbettes 16 auf Betriebstemperatur ist im Wirbelbett ein Mantelstrahlheizrohr 44 vorgesehen. Dieses gerade Mantelstrahlheizrohr ist vom Außenraum horizontal in das Wirbelbett 16 eingeführt und verläuft ungefähr in halber Höhe des Wirbelbettes 16. Zweckmäßig sind mehrere Mantelstrahlheizrohre 44 vorgesehen. Da das Mantelstrahlheizrohr mit Heizgas befeuert wird, ist eine Heizgasleitung 46 mit eingefügtem Drossel- und Absperrorgan 48 vorgesehen. Die für die Verbrennung erforderliche Luft wird durch die Luftleitung 50 zugeführt. Nähere Angaben über das Mantelstrahlheizrohr werden im Zusammenhang mit der Erläuterung der Figur 6 gegeben.

Im Bereich der Oberfläche 52 des Wirbelbettes ist ein mit Gefälle verlaufender Überlaufkanal 54 angeschlossen, der in den oberen Bereich eines Rückstandsbehälters 56 mündet. Der untere Bereich dieses Rückstandsbehälters ist mit einer in Figur 1 angedeuteten Austragvorrichtung 58 versehen, die zweckmäßig die Form einer Austragsschleuse aufweist.

An den freien Raum 18 des Pyrolyse-Reaktors ist eine Leitung 60 angeschlossen, die unter Zwischenschaltung eines Drossel- und Absperrorgans 62 mit einem Behälter 64 verbunden ist, der zur Aufnahme von pulverförmigen Zuschlagstoffen dient.

Desweiteren ist der freie Raum 18 durch eine Gasleitung 66 mit dem Eingang eines Kühlers 68 verbunden. In die Gasleitung 66 ist ein Zyklonabscheider 70 eingefügt, der unten mit einer Leitung 72 samt Absperrorgan 74 für die Abfuhr der abgeschiedenen Feststoffe versehen ist. Vom Ausgang des Kühlers 68 führt eine Leitung zu einem Abscheidebehälter 76, der für die Trennung von gasförmigen und flüssigen Stoffen vorgesehen ist. Während die flüssigen Stoffe durch die Leitung 78 mit eingefügtem Absperrorgan 80 abgezogen werden, wird das abgetrennte Gas durch die Leitung 82 einem zweiten Kühler 84 zugeführt, der ähnlich aufgebaut ist wie der Kühler 68. Der Ausgang des zweiten Kühlers 84 ist durch die Leitung 86 mit einem zweiten Abscheidebehälter 88 verbunden, dessen Aufbau und Funktion identisch ist mit dem Abscheidebehälter 76.

Das im zweiten Abscheidebehälter 88 abgetrennte Gas wird in die Pyrolysegas-Leitung 90 abgegeben, in die ein Verdichter 92 eingefügt ist. Stromab des Verdichters 92 ist die Heizgasleitung 46 an die Pyrolysegas-Leitung 90 angeschlossen. Ebenso ist der Wirbelgasraum 24 durch die Wirbelgasleitung 94 mit eingefügtem Drossel- und Absperrorgan 96 an die Pyrolysegas-Leitung 90 stromab des Verdichters 92 angeschlossen.

Schließlich ist noch ein Gasspeicher 104 durch eine Rohrleitung 106 mit eingefügtem zweiten Verdichter 108 an die Pyrolysegas-Leitung 90 stromauf des Verdichters 92 angeschlossen.

Figur 2 zeigt den Bereich II, d.h. den Bereich des Zufuhrrohres 20 der Figur 1 als Einzelheit und in größerer Darstellung. Demnach ist das Zufuhrrohr 20 vom Außenraum 110 her durch den Wirbelgasraum 24 und durch eine Öffnung 112 des Düsenbodens 12 in das Wirbelbett 16 geführt und mündet dort. Das Zufuhrrohr 20 ist von einem Schutzrohr 114 konzentrisch umgeben. Das Schutzrohr weist eine lichte Weite auf, die ungefähr das Fünf- bis Zehnfache des Außendurchmessers des Zufuhrrohres 20 beträgt. Das Schutzrohr 114 ist an seinem oberen Ende mit einer Kreisscheibe 116 verschlossen, die an den Düsenboden 12 stößt. Das Zufuhrrohr 20 durchdringt hierbei die Kreisscheibe 116. Das andere Ende des geraden Schutzrohres 114 ist mit einem Flansch 118 versehen, der außen am Boden 120 des Wirbelgasraumes befestigt ist und das Schutzrohr 114 trägt. Das Schutzrohr ist im Bereich des Flansches 118 nicht verschlossen, so daß sein Innenraum mit vollem Querschnitt mit dem Außenraum 110 in Verbindung steht.

Das obere Ende des Zufuhrrohres 20 ist mit einer Sprühdüse 122 versehen, die von einer Isolierschicht 124 umgeben ist. Die Sprühdüse ist am Zufuhrrohr angeschweißt oder angeschraubt. Die Isolierschicht verringert die Wärmeübertragung vom Wirbelbett 16 an die Sprühdüse und sie besteht vorzugsweise aus Porzellan. Ebenso sind Teile des Zufuhrrohres 20, die in das Wirbelbett ragen, mit der Isolierschicht versehen. Zweckmäßig ist das gesamte Zufuhrrohr 20 im Bereich des Wirbelgasraumes 24 mit einer weiteren Isolierschicht 123 gegen äußere Hitzeeinwirkung isoliert. Die Dicke der Porzellan-Isolierschichten beträgt ungefähr 2 bis 4 cm. Als Porzellan wird zweckmäßig ein Hartporzellan verwendet, das einen hohen Anteil an Feldspat oder Quarz enthält und das bis zu einer Temperatur von ungefähr 800 °C beständig ist. Vorteilhaft wird ein Porzellan verwendet, wie es in Zündkerzen von Ottomotoren eingesetzt ist.

Figur 6 zeigt das Mantelstrahlrohr 44 der Figur 1 im zentralen Vertikalschnitt als Einzelheit und in größerer Darstellung. Man erkennt das gerade, äußere Mantelrohr 126, das durch die Wand 128 des Pyrolyse-Reaktors in die Wirbelschicht 16 eingeführt ist und dort endet. Der in das Wirbelbett 16 ragende Bereich des Mantelrohres 126 hat eine Länge, die ungefähr gleich ist, dem Fünf- bis Zwanzigfachen seines Außendurchmessers. Zur Festlegung des Mantelrohres 126 ist dieses mit einem Flansch 130 versehen, der außen an der Wand 128 befestigt ist. Die Wand 128 selbst ist zweischalig ausgebildet und mit einem Isolierstoff 132, zweckmäßig in Form von Glas- oder Steinwolle ausgefüllt. Auf der Innenseite ist die Wand 128 noch mit einer Keramikschicht 129 isoliert.

Im Mantelrohr 126 ist konzentrisch ein Leitrohr 134 angeordnet, das mit Abstand zum Mantelrohr

cooler

cooler

verläuft, so daß ein erster Ringkanal 136 gebildet ist. Innerhalb des Leitrohres 134 verläuft das Gaszufuhrrohr 138 konzentrisch und mit Abstand zum Leitrohr 134, so daß ein zweiter Ringkanal 140 entstanden ist. Die Ringkanäle und die Gaszufuhrleitung enden in Außenraum 110.

Das Gaszufuhrrohr 138 ist zur Heizgasversorgung an die Heizgasleitung 46 angeschlossen (vgl. Figur 1), der zweite Ringkanal 140 ist mit der Luftleitung 50 verbunden und der erste Ringkanal 136 ist an die Abgasleitung 142 angeschlossen. Sämtliche Anschlüsse liegen hierbei in Außenraum 110. Das Leitrohr 134 endet vor dem verschlossenen Ende 144 des Mantelrohres 126 mit einem Abstand, der dem Zwei- bis Vierfachen der lichten Weite des Mantelrohres 126 gleich ist. Das Gaszufuhrrohr 138 endet vor dem offenen Ende 146 des Leitrohres mit einem Abstand, der ungefähr das Zwei- bis Vierfache der lichten Weite des Leitrohres 134 beträgt. Das Ende des Gaszufuhrrohres 138 ist mit einer Gasdüse 148 versehen.

Der Betrieb des Mantelstrahlheizrohres 44 verläuft folgendermaßen. Heizgas wird durch die Heizgasleitung 46 und das Gaszufuhrrohr 138 zur Gasdüse 148 geleitet und tritt dort in das Leitrohr 134 ein. Gleichzeitig wird Luft durch die Luftleitung 50 in den zweiten Ringkanal 140 eingeführt, wo sie zum offenen Ende 146 strömt.

Hierbei vermischt sich das aus der Gasdüse 148 austretende Heizgas mit der zugeführten Luft, so daß nach einer Zündung des Gas-Luft-Gemisches eine Verbrennung im Endbereich des Leitrohres 134 erfolgt. Die heißen Rauchgase treten vom Leitrohr 134 in den Endbereich des Mantelrohres 126 über, werden dort in die Gegenrichtung umgelenkt und strömen durch den ersten Ringkanal 136 zur Abgasleitung 142, welche die Abgase in den Außenraum ableitet.

Durch die Verbrennung des Heizgases wird das Mantelrohr 126 auf eine Temperatur von ungefähr 900 bis 1100 °C erhitzt. Durch diese hohe Temperatur ist die Wärmeübertragung ans Wirbelbett 16 erheblich. Die Wärmeübertragung beträgt ungefähr das Zehn- bis Zwanzigfache gegenüber Heizrohren, die von einem Wärmeträger, z.B. heißen Gasen, beheizt sind.

Während des Betriebs der Pyrolyse-Anlage wird der Destillationsrückstand, der vorzugsweise in der Altöl-Aufbereitungsanlage 42 anfällt, in den Behälter 32 eingegeben. Der Destillationsrückstand ist bei Umgebungstemperatur meist halbfest oder zähflüssig. Um diesen nun pyrolytisch verarbeiten zu können, wird der Destillationsrückstand durch die Heizung 34 erhitzt. Hierzu wird ein heißer Wärmeträger, zweckmäßig Dampf, mit Hilfe der Leitungen 36 und 38 durch die Rohrschlange der Heizung 34 geführt. Die Erhitzung wird hierbei soweit geführt, daß der Destillationsrückstand pumpfähig und fließfähig wird. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß die Verkokungstemperatur nicht überschritten wird. Denn bei höheren Temperaturen neigt der Destillationsrückstand zur Vercrackung und Ausscheidung von teerartsartigen Stoffen, welche zu Verstopfungen der Leitungen und zu Betriebsstörungen der Anlage führen würden. Vorzugsweise wird der Destillationsrückstand auf höchstens eine Grenztemperatur erhitzt, die ungefähr 50 °C unterhalb der Verkokungstemperatur liegt. Durch diesen Sicherheitsabstand ist gewährleistet, daß an keiner Stelle des Systems die Verkokungstemperatur erreicht wird. Zweckmäßig wird der fließfähige Destillationsrückstand möglichst bis auf die Grenztemperatur erhitzt. Durch diese Vorwärmung wird die weitere Erhitzung auf Pyrolysetemperatur im Wirbelbett erleichtert und beschleunigt. Der fließfähige und pumpfähige Destillationsrückstand wird dann mit Hilfe der Pumpe 30 dem Zufuhrrohr 20 zugeführt und durch die Sprühdüse 122 in das Wirbelbett 16 eingesprüht. Der Massenstrom des fließfähigen Destillationsrückstands wird hierbei durch das Drossel- und Absperrorgan 28 auf das erforderliche Maß eingestellt.

Da der fließfähige Destillationsrückstand die Grenztemperatur auf seinem Weg in die Wirbelschicht 16 an keiner Stelle überschreiten soll, sind besondere Maßnahmen erforderlich, um ein Überschreiten der Grenztemperatur durch äußere Wärmeeinwirkung auszuschließen. Auch ist auszuschließen, daß der Destillationsrückstand mit Rohren oder Sprühdüsen in Berührung kommt, deren Temperaturen höher als die Grenztemperatur sind. Hierzu ist zunächst einmal die Rohrleitung 26 sowie das Drossel- und Absperrorgan 28 mit einer wärmedämmenden Isolierung 150 versehen, die in Figur 1 angedeutet ist. Hierdurch wird eine Erhitzung der Rohrleitung 26 durch äußere Wärmequellen, z.B. den Pyrolyse-Reaktor, vermieden. Besondere Aufmerksamkeit erfordert jedoch die Einführung des fließfähigen Destillationsrückstands in den Pyrolyse-Reaktor. Um hierbei eine unerwünschte weitere Erhitzung des fließfähigen Destillationsrückstands zu vermeiden, ist das Zufuhrrohr 20 im Bereich des Pyrolysereaktors von dem Schutzrohr 114 umgeben, wie es in Fig. 2 gezeigt ist. Hierdurch wird eine Abschirmung gegen Wärmeeinwirkung von seiten des heißen Pyrolyse-Reaktors vermieden.

Da zudem der Zwischenraum 113 zwischen dem Schutzrohr 114 und dem Zufuhrrohr 20 nur an seinem unteren Ende mit dem Außenraum 110 in Verbindung steht bildet sich im Zwischenraum 114 eine ruhende, warme Luftschicht aus, die wärmedämmend wirkt. Zweckmäßig ist es noch, das Zufuhrrohr 20 im Bereich des Schutzrohres 114 mit einer wärmedämmenden Porzellanschicht zu versehen.

Da die Sprühdüse 122 der heißen Pyrolyseschicht, deren Temperatur vorzugsweise 400 bis 800 °C beträgt, direkt ausgesetzt ist, muß auch die Sprühdüse 122 gegen eine Erhitzung über die Grenztemperatur

geschützt werden. Hierzu ist die Sprühdüse mit der Isolierschicht 124 aus Keramik, vorzugsweise Porzellan, versehen (vgl. Figur 2). Auch sind Teile des Zufuhrrohres 20, die zur Sprühdüse 122 führen und im Wirbelbett verlaufen, mit einer gleichen Isolierschicht zu versehen.

Der fließfähige Destillationsrückstand wird also unter Abschirmung gegen äußere Wärmeeinwirkung in den Pyrolyse-Reaktor eingebracht und dort in das Wirbelbett 16 versprüht. Das Wirbelbett 16 besteht aus verwirbeltem, feinkörnigem Wirbelmaterial, insbesondere Sand. Zur Ausbildung des Wirbelbettes wird ein Wirbelgas durch die Wirbelgasleitung 94 dem Wirbelgasraum 24 zugeführt. Von diesem Wirbelgasraum 24 strömt das Wirbelgas durch die Öffnungen 14 des Düsenbodens 12 in den Pyrolyse-Reaktor und verwirbelt das dort vorhandene Wirbelmaterial, so daß das Wirbelbett 16 entsteht. Als Wirbelgas wird zweckmäßig Pyrolysegas benutzt, das durch die Pyrolysegasleitung 90 und den Verdichter 92 der Wirbelgasleitung 94 zugeführt wird. Das Pyrolysegas wird hierbei unmittelbar dem zweiten Abscheidebehälter 88 oder, insbesondere zum Anfahren der Anlage, dem Gasspeicher 104 entnommen. Hierzu ist das Drossel- und Absperrorgan 154 zu öffnen, das in der Leitung 152 angeordnet ist.

Das Wirbelbett 16 wird vorzugsweise durch mehrere Mantelstrahlheizrohre aufgeheizt, von denen ein Mantelstrahlheizrohr 44 in Figur 1 dargestellt ist. Das für die Befeuerung des Mantelstrahlheizrohres erforderliche Heizgas wird durch die Heizgasleitung 46 der Pyrolysegas-Leitung 90 entnommen. Der für den Fluß des Pyrolysegases und für die Ausbildung des Wirbelbettes erforderliche Gasdruck wird durch den Verdichter 92 bewirkt. Da das Mantelstrahlheizrohr direkt mit Heizgas befeuert wird, erreicht es eine Oberflächentemperatur zwischen 1000 und 1100 °C. Die Heizleistung des Mantelstrahlheizrohres ist daher entsprechend groß. Die Wärmeübertragung erfolgt hier einmal durch Wärmestrahlung an den als Wirbelmedium dienenden Sand und zum andern durch Konvektion. Das Wirbelbett wird daher intensiv beheizt, so daß der in das Wirbelbett eingesprühte, fließfähige Destillationsrückstand sehr rasch auf die erforderliche Pyrolyse-Temperatur aufgeheizt wird. Hierzu trägt auch die Vorwärmung des Destillationsrückstandes auf die Grenztemperatur wesentlich bei.

Das Pyrolysegas, das im Wirbelbett 16 in reduzierender Atmosphäre unter Luftabschluß gewonnen wird, sammelt sich im freien Raum 18. Der Pyrolyse-Rückstand wird durch den Überlaufkanal 54 abgezogen und in den Rückstandsbehälter 56 geleitet. An diesen ist eine Austragvorrichtung 58 angeschlossen für die Abfuhr des Pyrolyse-Rückstandes, der vorzugsweise einer Deponie zugeführt wird.

Um Schwefelverbindungen, die im fließfähigen Destillationsrückstand vorhanden sind, bei der Pyrolyse zu binden, wird aus dem Behälter 64 Zuschlagmaterial in den Pyrolyse-Reaktor eingebracht. Als Zuschlagmaterial dient zweckmäßig feinkörniger Kalk, Calciumoxid oder Dolomit.

Als Richtwert für die Dosierung gilt folgendes. Für die Bindung von 1 kg Schwefel, der im Destillationsrückstand enthalten ist, sind ungefähr erforderlich: 1,75 kg Calciumoxid oder 3,12 kg Kalk oder 5,75 kg Dolomit. Auch sind Gemische dieser Stoffe zweckmäßig.

Das Pyrolysegas wird aus dem freien Raum 18 durch die Gasleitung 66 dem Kühler 68 zugeführt. Hierbei durchströmt das Pyrolysegas den Zyklonabscheider 70, in dem staubförmige Bestandteile abgeschieden werden. Diese Bestandteile werden dann durch die Leitung 72 aus dem Zyklonabscheider entfernt. Im Kühler 68 wird das Pyrolysegas auf eine Temperatur zwischen 100 °C und 250 °C abgekühlt. Hierbei kondensiert ein Teil des Pyrolysegases und es entsteht ein Pyrolyseöl, das im Abscheidebehälter 76 vom Pyrolysegas getrennt wird. Das Pyrolyseöl sammelt sich im Bodenbereich des Abscheidebehälters und wird durch die Leitung 78 entfernt und weiterverarbeitet. Für die indirekte Abkühlung des Pyrolysegases im Kühler 68 wird zweckmäßig Kühlwasser verwendet.

Das gekühlte Pyrolysegas, das sich im oberen Bereich des Abscheidebehälters 76 sammelt, strömt durch die Leitung 82 dem zweiten Kühler 84 zu, in dem es auf eine Temperatur von ungefähr 20 bis 40 °C abgekühlt wird. Das hierbei durch teilweise Kondensation des Pyrolysegases entstehende Pyrolyseöl wird im zweiten Abscheidebehälter 88 vom Pyrolysegas getrennt. Das Pyrolyseöl wird durch eine Rohrleitung abgezogen und weiterverwertet. Für die indirekte Abkühlung des Pyrolysegases im zweiten Kühler 84 wird zweckmäßig Kühlwasser eingesetzt.

Das im zweiten Abscheidebehälter 88 vom Pyrolyseöl getrennte Pyrolysegas wird der Pyrolysegas-Leitung 90 zugeführt. Es ist jedoch in vielen Fällen zweckmäßig, das Pyrolysegas vor dem Einleiten in die Pyrolysegas-Leitung 90 einer weiteren Kühlung zu unterwerfen und/oder durch einen Gaswäscher zu führen.

Wie bereits weiter oben dargelegt, wird aus der Pyrolysegas-Leitung 90 Pyrolysegas entnommen und dem Wirbelgasraum 24 sowie dem Mantelstrahlheizrohr 44 zugeführt. Das restliche Pyrolysegas wird durch den zweiten Verdichter 108 und die Leitung 106 in den Gasspeicher 104 gefördert. Von hier wird es entnommen und weiterverwertet, z.B. für die Beheizung von Räumen. Der Gasspeicher 104 ist noch durch eine Leitung 152 mit der Pyrolysegas-Leitung 90 verbunden, wobei in die Verbindung das Drossel- und Regelorgan 154 eingefügt ist. Dieses ist nur während des Anfahrens der Anlage solange geöffnet, wie kein

Pyrolysegas erzeugt wird. In diesem Falle wird zuvor gespeichertes Pyrolysegas dem Gasspelcher 104 entnommen und der Pyrolysegas-Leitung 90 für die Versorgung des Wirbelbettes 16 sowie des Mantelstrahlheizrohres 44 zugeführt.

Der Pyrolyserückstand, der im Rückstandsbehälter 56 anfällt, beträgt ungefähr 10 bis 15 Gew.% des zugeführten Destillationsrückstandes, demnach werden rund 90 % des Destillationsrückstandes in wertvolle Rohstoffe umgewandelt. Eine charakteristische Massenbilanz ist in Tabelle 1 angegeben (siehe Anhang).

Die in den Abscheidebehältern 76 und 88 anfallenden Pyrolyseöle bestehen überwiegend aus wertvollen aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen. Ungefähr 70 Gew.% dieser Verbindungen bestehen hierbei aus Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol, Styrol, Indan und Inden. Die Zusammensetzung des Pyrolysegas, das an die Pyrolysegas-Leitung 90 abgegeben wird, ist beispielsweise in Tabelle 2 angegeben (siehe Anhang).

In der hohen Qualität der Pyrolyse-Produkte und dem geringen Anteil an Pyrolyserückstand liegt der große Vorteil des vorliegenden Verfahrens. Der Vorteil wird dadurch verstärkt, daß der von den Altölen oder Abfallölen herrührende Schwefel, der sich im Destillationsrückstand sammelt, während der Pyrolyse durch basische Zuschlagsstoffe wie Kalk, Calciumoxid oder Dolomit gebunden wird. Die Pyrolyseprodukte sind dann nahezu frei von Schwefelwasserstoff.

Die Abschirmung des Zufuhrrohres 20 gegen Wärmeeinstrahlung von außen gemäß Figur 2 wird man dann wählen, wenn der Destillationsrückstand lediglich auf eine Temperatur aufgeheizt wird, die weit unterhalb der Grenztemperatur, vorzugsweise um mindestens 50° C, liegt. Ist es jedoch erforderlich, zur Erzeugung der Fließfähigkeit und zur weitgehenden Vorwärmung den Destillationsrückstand auf eine Temperatur nahe der Grenztemperatur oder auf die Grenztemperatur aufzuheizen, so müssen zusätzlich Maßnahmen getroffen werden, um eine weitere Erhitzung des fließfähigen Destillationsrückstands insbesondere im Bereich seiner Einführung in den Pyrolyse-Reaktor zu verhindern, mit dem Ziel, Verkokungen zu vermeiden. In diesem Fall wird eine Einführung gemäß Figur 3 gewählt. Danach wird das Zufuhrrohr 320 im Bereich des Pyrolysereaktors zusätzlich durch Kühlwasser gekühlt, das durch die Leitung 322 zugeführt und durch die Leitung 324 abgeführt wird.

Gemäß Figur 3 ist das Zufuhrrohr 320 von einem ersten Ringraum 326 umgeben. Im Bereich des oberen Endes des Schutzrohres 314 ist der erste Ringraum 326 mit einem zweiten Ringraum 328 verbunden, der den ersten Ringraum 326 koaxial umgibt. Der zweite Ringraum 328 verläuft hierbei mit Abstand zum Schutzrohr 314, so daß ein dritter Ringraum 330 entsteht, der mit dem Außenraum 110 in Verbindung ist, so daß Außenluft zur Kühlung in diesem Ringraum eintreten kann. Am unteren, außerhalb des Pyrolyse-Reaktors verlaufenden Bereich ist an den zweiten Ringraum 328 die Leitung 322 angeschlossen, welche Kühlwasser zuführt. Das Kühlwasser strömt dann in zweiten Ringraum 328 in Richtung zur Sprühdüse 122 und tritt am oberen Endbereich des zweiten Ringraums in den ersten Ringraum 326 über. Hier strömt das Kühlwasser zum unteren Ende des Zufuhrrohres 320 und wird durch die Leitung 324 abgeführt. Durch die Kombination von Schutzrohr 314 und Flüssigkeitskühlung wird mit Sicherheit eine zusätzliche Erhitzung des fließfähigen Destillationsrückstands durch Wärmeeinwirkung von außen vermieden. Der Destillationsrückstand kann daher im Behälter 32 bis zur Grenztemperatur erhitzt werden, ohne daß die Gefahr besteht, daß die Verkokungstemperatur durch äußere Wärmeeinwirkung erreicht wird. Die Düse 122 ist im Ausführungsbeispiel gemäß Figur 3 auf die gleiche Weise gegen Erhitzung geschützt, wie es im Zusammenhang mit Figur 2 beschrieben wurde. Wie aus Figur 3 ersichtlich ist, wird die Kühlung des Zufuhrrohres 320 im Bereich des Wirbelgasraumes 24 durchgeführt.

In Figur 4 ist eine Ausführungsvariante des Pyrolyse-Reaktors 10 der Figur 1 gezeigt, die mit dem Pyrolyse-Reaktor verbundenen weiteren Anlagenteile gemäß Figur 1 sind hierbei unverändert und daher nicht dargestellt. Gemäß Figur 4 weist der stehende Pyrolyse-Reaktor 410 einen kreiszylindrischen Bereich 412 auf, an den sich unten ein kreiskegelförmiger Bereich 414 anschließt. An das untere Ende des kreiskegelförmigen Bereiches 414 ist ein vertikaler Abfuhrkanal 415 angeschlossen, der in eine Austragsvorrichtung 417 mündet. Diese Austragsvorrichtung weist eine Förderschnecke 421 auf, die von einem Motor 423 angetrieben wird.

Im kreiskegelförmigen Bereich 414 sind mehrere, vorzugsweise acht bis sechzehn Stück, gleichmäßig am Umfang verteilte Rohre 424 vorgesehen, die vom Außenraum 110 ungefähr rechtwinklig durch die Wand des Pyrolyse-Reaktors in den Pyrolyse-Reaktor 410 eingeführt sind und dort in der Nähe der Innenwand enden. Diese Rohre 424 weisen im Pyrolyse-Reaktor nach unten zur Anschlußstelle des Abfuhrkanals 415 zeigende Öffnungen 426 auf. Das andere Ende der Rohre 424 ist im Außenraum an eine Ringleitung 428 angeschlossen, die den Pyrolyse-Reaktor umgibt. Die Ringleitung 428 ist ihrerseits mit der Wirbelgasleitung 94 verbunden (vgl. auch Figur 1).

Im kreiszylindrischen Bereich des Pyrolyse-Reaktors 410 sind die horizontal verlaufenden Mantelstrahlheizrohre 44 vorgesehen, von denen in Figur 4 lediglich ein Stück eingezeichnet ist. Zur Versorgung und

Entsorgung der Mantelstrahlheizrohre sind, genau wie in Figur 1, die Heizgasleitung 46, die Luftleitung 50 sowie die Abgasleitung 142 vorgesehen.

Das für die Zufuhr des fließfähigen Destillationsrückstands vorgesehene Zufuhrrohr 420 ist unterhalb der Rohre 424 am kreiskegelförmigen Bereich 414 des Pyrolyse-Reaktors angeordnet. Erforderlichenfalls sind mehrere Zufuhrrohre 420 vorgesehen und gleichmäßig am Umfang verteilt angeordnet. Das Zufuhrrohr 420 durchdringt ungefähr rechtwinklig die Wand des Pyrolyse-Reaktors und es weist an seinem oberen Ende eine Sprühdüse 422 auf, die vertikal nach oben gerichtet ist und demnach nach oben in das Wirbelbett 416 sprüht. Ist nur eine einzige Sprühdüse vorhanden, dann ist diese zentrisch angeordnet. Sind mehrere Sprühdüsen vorgesehen, so sind sie über dem Querschnitt des Pyrolysereaktors gleichmäßig verteilt angeordnet.

Da das Zufuhrrohr 420 innerhalb des Pyrolysereaktors unmittelbar dem heißen Wirbelbett 416 ausgesetzt ist, muß das Zufuhrrohr 420 dort mit einer Wasserkühlung versehen sein. In Figur 5 ist der Bereich des Zufuhrrohrs 420 als Einzelheit und in größerem Maßstabe dargestellt. Das Zufuhrrohr 420 ist hier auf die gleiche Weise wie das Zufuhrrohr 320 gemäß Figur 3 gekühlt, so daß bezüglich des Aufbaus auf die Beschreibung der Figur 3 verwiesen wird. Der einzige Unterschied besteht darin, daß am Ende des Zufuhrrohrs 420 ein Bogen 430 vorgesehen ist, der die vertikal angeordnete Sprühdüse 422 mit dem geneigt verlaufenden Zufuhrrohr 420 verbindet. Auch hier ist die Sprühdüse 422 mit einer Isolierschicht 124 versehen, die sich im vorliegenden Fall zusätzlich noch über den Bogen 430 erstreckt, der das geneigt verlaufende Zufuhrrohr mit der Sprühdüse 422 verbindet. Wie weiter aus Figur 5 ersichtlich, ist die Wand 432 des Pyrolyse-Reaktors genauso ausgebildet, wie es im Zusammenhang mit Fig. 6 erläutert wurde. Die Isolierung besteht aus dem gleichen Material und hat die gleichen Dimensionen wie im Beispiel gemäß Fig. 1 oder 3.

Während des Betriebs der Anlage wird durch die Wirbelgasleitung 94 der Ringleitung 428 Pyrolysegas als Wirbelgas zugeführt. Von der Ringleitung 428 strömt das Wirbelgas durch die Rohre 424 in den Pyrolyse-Reaktor 410 und tritt dort aus den Öffnungen 426 schräg nach unten aus. Hierdurch wird das im Pyrolyse-Reaktor vorhandene Wirbelmaterial, vorzugsweise Sand, aufgewirbelt und es entsteht das Wirbelbett 416. Die Beheizung des Wirbelbettes erfolgt hierbei durch das Mantelstrahlheizrohr 44, das auf die gleiche Weise wie weiter oben beschrieben, betrieben wird. Gleichzeitig wird der fließfähige Destillationsrückstand durch die isolierte Rohrleitung 26 vom Behälter 32 dem Zufuhrrohr 420 zugeführt und durch die Sprühdüse 422 in das Wirbelbett 416 eingesprüht (vgl. auch Figur 1). Hierbei wird das Zufuhrrohr 420 durch Kühlwasser gekühlt. Im Wirbelbett wird der eingesprühte Destillationsrückstand, wie im Zusammenhang mit Figur 1 beschrieben, unter Luftabschluß thermisch zersetzt und das Pyrolysegas durch die Gasleitung 66 den Kühlern zugeführt. Zur Schadstoffbindung werden auch hier, genauso wie im Ausführungsbeispiel gemäß Figur 1, Zuschlagstoffe zugeführt, die dem Behälter 64 entnommen wurden.

Der Pyrolyse-Rückstand wird durch den Abfuhrkanal 415 aus dem Pyrolyse-Reaktor abgeführt und mit Hilfe der Förderschnecke 421 in den Außenraum 110 gefördert. Der Pyrolyse-Rückstand wird dann, genau wie im Ausführungsbeispiel nach Figur 1, einer Abfalldeponie zugeführt. Durch Änderung der Drehzahl des Motors 423 wird die Förderleistung der Förderschnecke 421 derart einreguliert, daß das Wirbelbett 416 die gewünschte Höhe oder Dicke aufweist.

Die Begriffe "Altöl" und "Abfallöl" im Sinne vorliegender Erfindung umfassen außer den eigentlichen Ölen dieser Art insbesondere auch jene Öle, die in vorliegender Beschreibung auf der Seite 6, unten, und auf Seite 7, oben, genannt sind.

In Fig. 7 ist der obere Endbereich der Sprühdüse 122, 422 als Einzelheit und in einer Darstellung gezeigt, die gegenüber den Darstellungen der Figuren 2, 4 und 5 vergrößert ist. Man erkennt die metallische Sprühdüse 122 bzw. 422, die sich verjüngt und eine Austrittsöffnung 156 aufweist. Die Sprühdüse ist von einer Isolierschicht 124 umgeben, die Austrittsöffnung 156 bleibt jedoch frei. Die Isolierschicht 124 besteht vorzugsweise aus den weiter oben genannten Stoffen. Vorzugsweise ist die Austrittsöffnung 156 mit einem Drallkörper versehen, der die Zerstäubung der Sprühdüse verbessert. Solche Drallkörper für Sprühdüsen sind bekannt, im vorliegenden Fall ist der Drallkörper daher in der Zeichnung nicht dargestellt. Der Durchmesser der Austrittsöffnung 156 ist klein gegenüber dem Durchmesser der Zufuhrrohre 20,320,420.

Anhang

Tabelle 1

Prozeßtemperatur und Produktmengen bei der Pyrolyse von Altöledestillationsrückständen		
Pyrolysetemperatur:	650 ° C	750 ° C
Produktgas (Gewichts-%)	26,8	47,8
Produktöl	60,7	40,4
Rückstand	12,5	11,8

Tabelle 2

Zusammensetzung der Pyrolysegase aus der Pyrolyse von Altöledestillationsrückständen		
Pyrolysetemperatur:	650 ° C	750 ° C
Methan (Gewichts-%)	29,5	42,3
Wasserstoff	1,1	1,4
Stickstoff	3,2	0,5
Kohlenmonoxid	2,9	1,2
Ethen	21,1	31,0
Ethan	12,8	7,1
Propen	14,6	6,7
Propan	1,7	0,4
Buten	8,4	2,0
Butadien	0,3	2,1
Pentadien	2,1	1,1
andere Kohlenwasserstoffe	2,3	4,2

Ansprüche

1. Verfahren zum pyrolytischen Verwerten von Destillationsrückstand, der bei der thermischen Aufarbeitung von Altöl und/oder Abfallöl anfällt, dadurch gekennzeichnet, daß der Destillationsrückstand in fließfähigem Zustand, jedoch höchstens mit einer Grenztemperatur, die unterhalb der Verkokungstemperatur des Destillationsrückstandes liegt sowie einen Sicherheitsabstand zur Verkokungstemperatur aufweist, und unter Abschirmung gegen eine die Grenztemperatur übersteigende weitere Erhitzung in einen Pyrolyse-Reaktor (10; 410) eingebracht und in einem auf 400 bis 900 ° C indirekt aufgeheizten Wirbelbett (16; 416) einer Pyrolyse unterworfen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirbelbett (16; 416) durch mindestens ein Strahlheizrohr (44) aufgeheizt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Destillationsrückstand mit Hilfe mindestens einer durch eine Isolierschicht (124) gegen Erhitzung abgeschirmten Sprühdüse (122; 422) in das Wirbelbett (16, 416) eingesprüht wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Destillationsrückstand in den unteren Bereich des Wirbelbettes (16, 416) eingebracht wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Destillationsrückstand in jenen Bereich des Wirbelbetts (16, 416) eingeführt wird, in dem das für die Bildung des Wirbelbettes erforderliche Wirbelgas in den Pyrolyse-Reaktor (10; 410) eingeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich des Pyrolysereaktors der Destillationsrückstand durch ein gegen Wärmeeinfall von außen geschütztes Zufuhrrohr (20; 320; 420) in den Pyrolyse-Reaktor (10; 410) eingeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirbelbett (16; 416) mit Hilfe von Pyrolysegas, das von flüssigen Bestandteilen befreit ist, erzeugt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Pyrolyserückstand durch einen Überlaufkanal (54) oder eine Förderschnecke (421) aus dem Pyrolyse-Reaktor abgeführt wird.

5 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in das Wirbelbett (16; 416) feingemahlener Kalk, Calciumoxid oder Dolomit zur Schwefelbindung eingeführt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Destillationsrückstand auf Grenztemperatur erhitzt in den Pyrolyse-Reaktor eingebracht wird.

10 11. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Verwertung von Destillationsrückstand, der bei der fraktionierten Destillation von Chlorverbindungen enthaltendem Altöl und/oder Abfallöl anfällt, dessen Chlorverbindungen vor der fraktionierten Destillation des Altöls oder Abfallöls durch metallisches Natrium in Natriumchlorid umgewandelt wurden.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

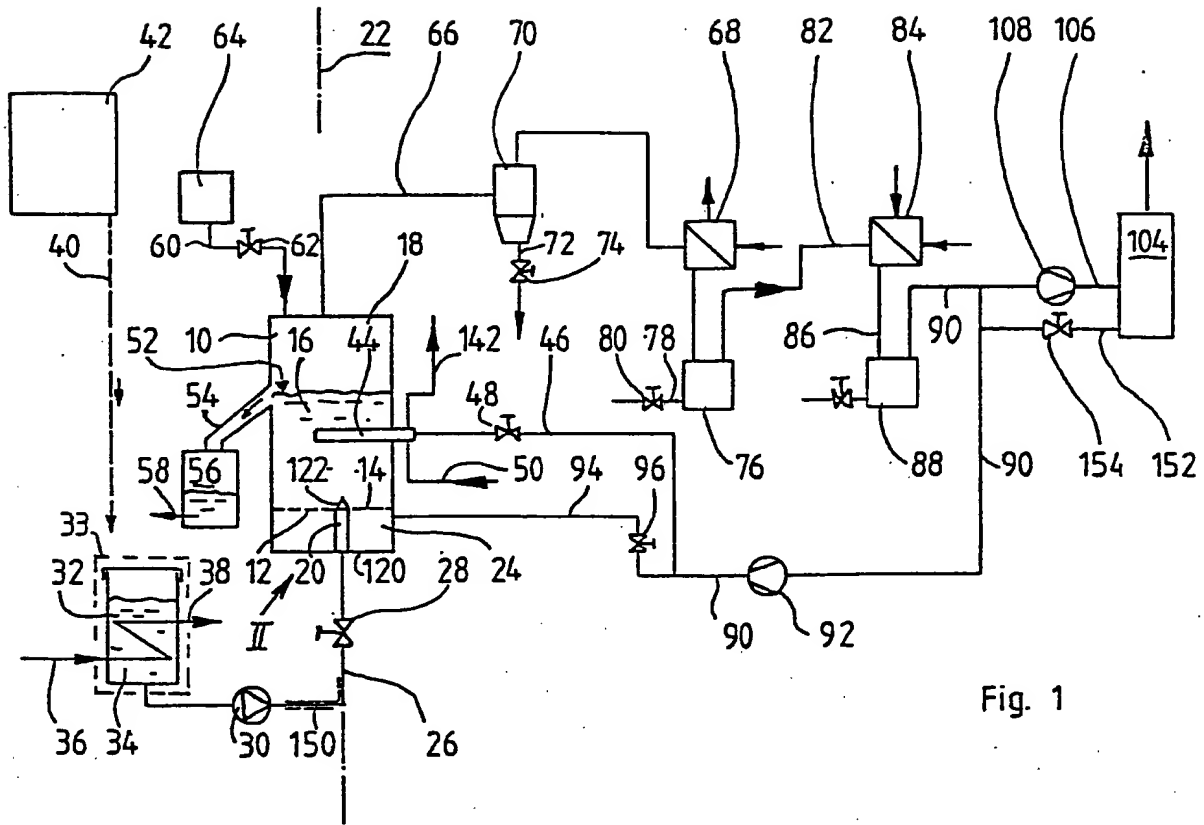


Fig. 1

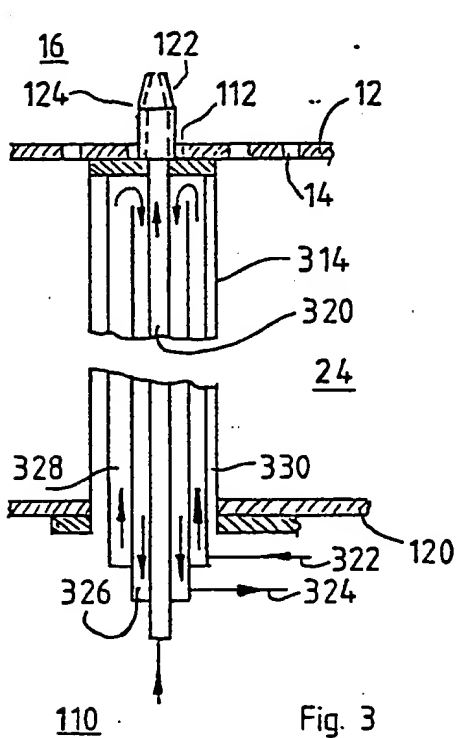


Fig. 3

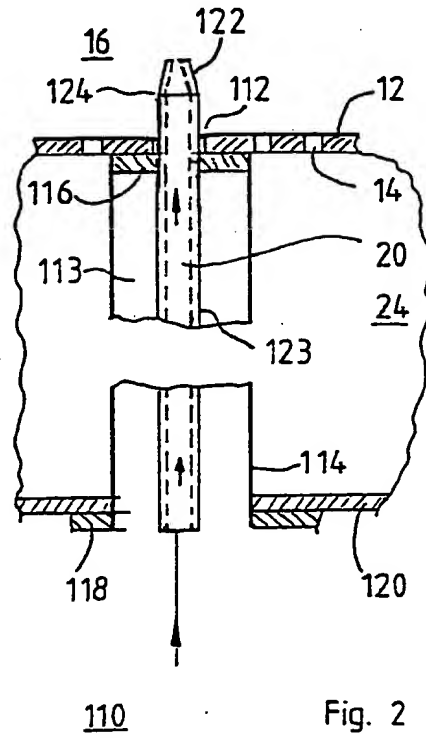


Fig. 2

Fig. 4

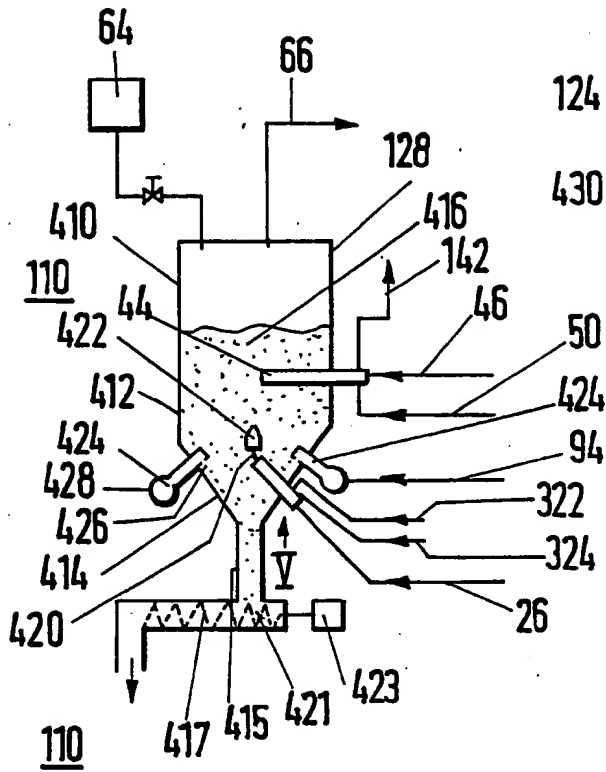


Fig. 5

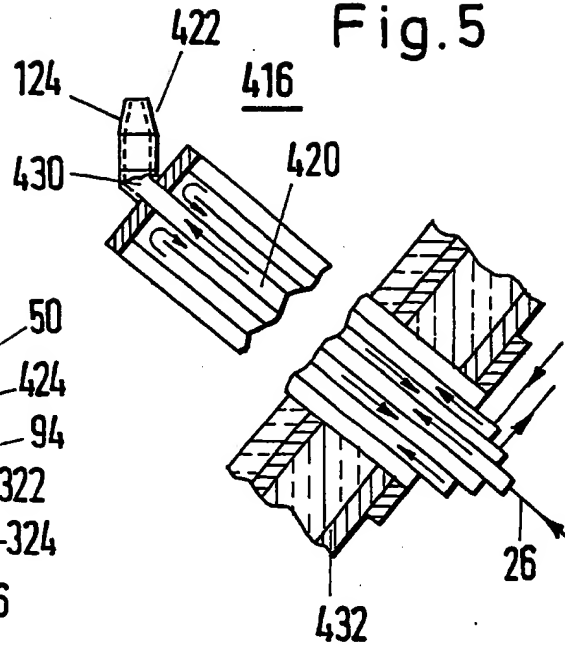


Fig. 6

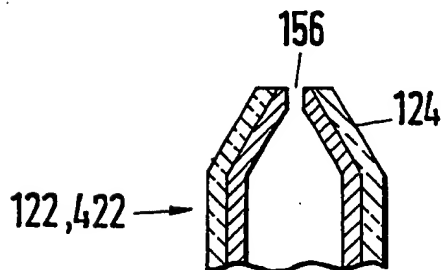
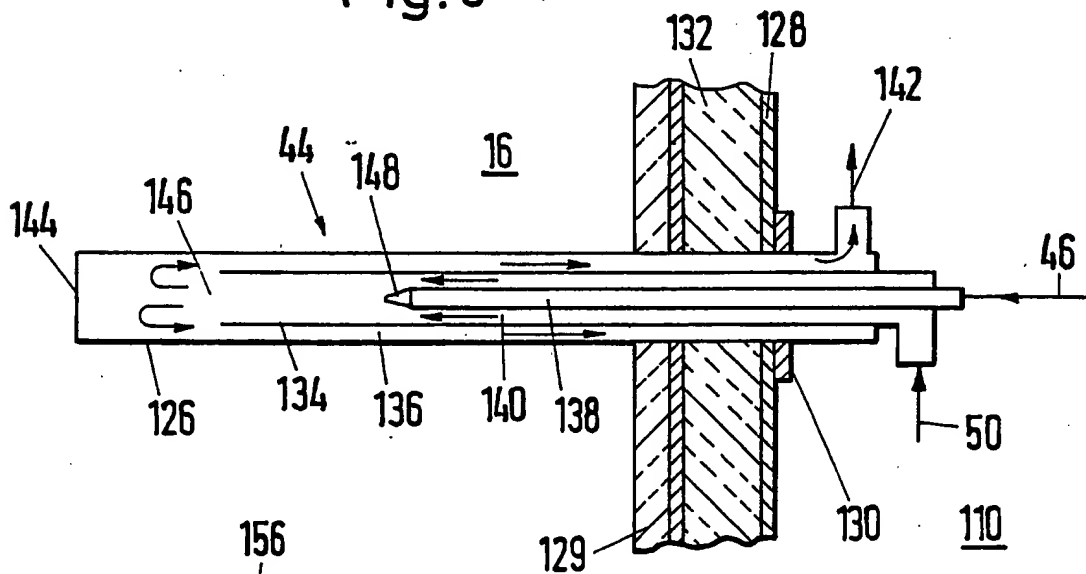


Fig. 7



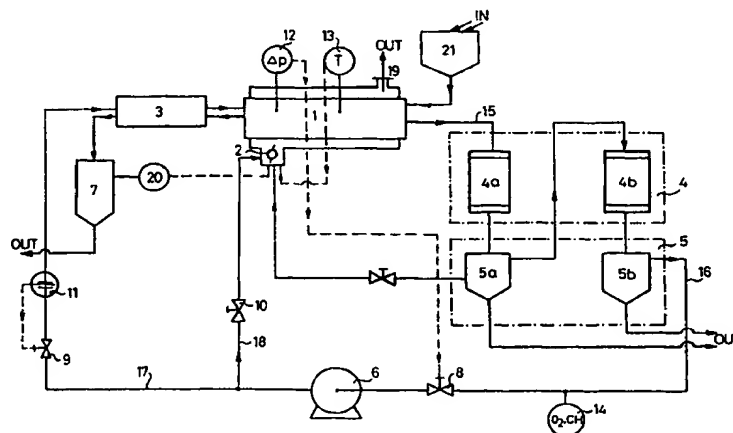
EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 88113623.8
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
D,A	CHEMISCHE RUNDSCHAU, Nr. 21, 39. Jahrgang, 23. Mai 1986, Solothurn, "Aufbereitung von Altöl; Reinigen mit metallischem Natrium." Seite 184 * Gesamt *	1	C 10 G 9/32
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 10 G F 23 C F 23 G C 08 J C 10 B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 01-12-1988	Prüfer BECKER
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument			



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT) -

(51) International Patent Classification ⁶ : C10B 53/00, 1/10	A1	(11) International Publication Number: WO 99/18171 (43) International Publication Date: 15 April 1999 (15.04.99)
(21) International Application Number: PCT/HU98/00034 (22) International Filing Date: 31 March 1998 (31.03.98) (30) Priority Data: U 97 00256 6 October 1997 (06.10.97) HU (71)(72) Applicants and Inventors: BARSÍ, Péter [HU/HU]; Donáti u. 7/b, H-1015 Budapest (HU). FÜLÖP, Tibor [HU/HU]; Rahó u. 24/c., H-1118 Budapest (HU). SISKÁ, József [HU/HU]; Losonc u. 13, H-1185 Budapest (HU). SUGÁR, György [HU/HU]; Vaskapu u. 6/b, H-1097 Budapest (HU). (74) Agent: DANUBIA; Bajcsy-Zsilinszky út 16, H-1051 Budapest (HU).		(81) Designated States: AL, AM, AT, AT (Utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DE (Utility model), DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Published <i>With international search report.</i>

(54) Title: CLOSED-LOOP CONTINUOUS OPERATING PYROLYSIS SYSTEM FOR PROCESSING RUBBER WASTE



(57) Abstract

The invention relates to a closed-loop continuous operating pyrolysis system for processing rubber waste, comprising pyrolysis furnace (1) provided with dosing tank (21), flue-gas channel and external heating unit, furthermore, to the pyrolysis furnace (1) gas cooler(s) (4, 4a, 4b) and separating unit(s) (5, 5a, 5b) as well as solid-product sump (7) are joined by means of gas collector conduit (15). In the sense of the invention the heat exchanger (3) arranged between the pyrolysis furnace (1) and the solid-product sump (7) through a gas conduit (17) provided with a gas-meter (11) and a gas-flow control valve (9) and inserting a circulation ventilator (6) and a suction control valve (8) are joined to the outlet gas conduit (16) of the separating unit(s) (5, 5a, 5b), furthermore consists of a by-pass gas conduit (18) provided with a gas-flow control valve (10) arranged after the circulation ventilator (6), the by-pass gas conduit (18) is joined to the heating apparatus (2) and the cell cavity of the pyrolysis furnace (1) provided with a temperature detector (13) as well as pressure gauge and/or pressure transmitter (12), and the latter is connected to the controlling means of the suction control valve (8).

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AL	Albania	ES	Spain	LS	Lesotho	SI	Slovenia
AM	Armenia	FI	Finland	LT	Lithuania	SK	Slovakia
AT	Austria	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabon	LV	Latvia	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaijan	GB	United Kingdom	MC	Monaco	TD	Chad
BA	Bosnia and Herzegovina	GE	Georgia	MD	Republic of Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tajikistan
BE	Belgium	GN	Guinea	MK	The former Yugoslav Republic of Macedonia	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Greece	ML	Mali	TR	Turkey
BG	Bulgaria	HU	Hungary	MN	Mongolia	TT	Trinidad and Tobago
BJ	Benin	IE	Ireland	MR	Mauritania	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MX	Mexico	US	United States of America
CA	Canada	IT	Italy	NE	Niger	UZ	Uzbekistan
CF	Central African Republic	JP	Japan	NL	Netherlands	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norway	YU	Yugoslavia
CH	Switzerland	KG	Kyrgyzstan	NZ	New Zealand	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Democratic People's Republic of Korea	PL	Poland		
CM	Cameroon	KR	Republic of Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kazakstan	RO	Romania		
CU	Cuba	LC	Saint Lucia	RU	Russian Federation		
CZ	Czech Republic	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Germany	LK	Sri Lanka	SE	Sweden		
DK	Denmark	LR	Liberia	SG	Singapore		
EE	Estonia						

Closed-loop Continuous Operating Pyrolysis System for Processing Rubber Waste

Field of the Invention

5 The invention relates to a continuous operating system for processing the crushed rubber waste, by the aid of which - considering the quantity of the fed rubber waste - environment protecting liquid hydrocarbon of approximately 40-45 weight percent as well as coke of 30-45 weight percent can be produced as end product suitable for further processing. The closed-loop, controlled respectively adjusted system according
10 to the invention ensures more economical recycle considering the known solutions and its importance is increased by the fact that the flue-gas leaving the system contains components only in slight quantity harmful to the environment much less than the admissible limit value.

Nowadays the important technical tasks stay in the center as for processing of the
15 wastes accumulating in the environment as for exploring the recycling possibilities.

Numerous efforts are known for recycling the rubber wastes - such as the rubber tires amounting to its considering quantity - however, most of them proved uneconomical, respectively unsuitable for the mass production.

Prior Art

20 There are known such kind of solutions for example, which tend to the regeneration of the vulcanized grinds in order to be re-milled and re-calendered (recycling). The mutual disadvantage of the mentioned solutions is the considerable energy demand. As an example, the HU-PS 157,607 patent specification describes a solution, wherein the regeneration is performed only in the surface layers by means of double-stage heating
25 process in the presence of oxygen by solution of double bonds.

A further part of the known solutions tends to produce the production from the mechanically crushed rubber waste, e. g. AT-PS 339,797 as well as AT-PS 355,291, and AT-PS 368,446 as well as CH-PS 601,567 patent specifications disclose the solutions for preparing floor-coverings, coverings for sporting ground; while from DD-PS
30 252,945 and HU-PS 206,383 patent specifications a process can be known for pro-

ducing heat-insulating and noiseproof shaped figures. Furthermore, the use of the crushed rubber granule material at the road construction is also known, which is disclosed in DD-PS 121,744 patent specification. The advantage of these kind of solutions is in that the end product is made essentially from waste materials, and its disadvantage lays however in the fact that it does not represent considerable market demand.

In a further group of the utilization of the solutions, the rubber waste is used for recovering as fuel material. E. g. according to the DE-PS 2,131,519 the granules of the rubber waste are mixed with coal grains, then it will be molded and finally at the temperature of the 500-600 °C it will be briquetted. In the case of the solution described in CH-PS 615,215 the granules of the rubber waste are mixed with coal flours, and then it will be heat treated. According to the DE-PS 2,254,472 the rubber waste is also used for recovering as fuel material, wherein the crushed rubber tire is mixed with black oil. As a matter of course, these processes serve for the destruction (burning) of the rubber wastes.

Finally, the solutions have to be mentioned, wherein the aim is to reclaim the petroleum fractions, organic chemical raw materials used for the rubber production.

Such kind of process is disclosed by the Hungarian patent application No. 3374/84, the publication number of which is T/40.883, wherein the rubber waste is mixed with coal and/or charred coal, and after that in discontinuous operating carbonization chamber (advantageously metallurgy respectively in the appliances producing domestic gas) it will be carbonized. The advantage of the solution is in that the oil tar arising during the heat treatment burns on the particles of the coal or charred coal and increases their mass, while its disadvantage is the uneconomical discontinuous operation.

From the US-PS 4,202,613 can be known an apparatus respectively a process, wherein during continuous operation partial oxidation and pyrolysis takes place. The GB-PS 1,437,224 discloses a process similarly for continuous operation, wherein the partial gasification of the rubber chips takes place at the rate of air lower than the stoichiometric air demand, and as a result of the procession burnable gas and charred coal is regenerated.

Summary of the Invention

The aim of the invention is to realize a complex system (appliance) developing the known solutions, wherein restoring of the petroleum fractions can be realized more economically than in the known solutions.

- 5 On the basis of the above-mentioned aim the invention relates to a pyrolysis system, which partly by means of continuous operation, partly by means of the waste-heat recuperation and utilization as fuel material for the end product constitutes a regulated respectively controlled closed-loop system working in backward flow, which is of self-supplying and having optimal energy requirement.
- 10 The object of the invention is a closed-loop continuous operating pyrolysis system for processing rubber waste, comprising pyrolysis furnace provided with dosing tank, and flue-gas channel and external heating unit arranged at its one end to the pyrolysis furnace gas cooler(s) and separating unit(s) known in itself are joined by means of gas collector conduit, while to the other, opposite end of the dosing tank a solid-product
- 15 sump is joined. The essence of the invention is in that the heat exchanger is arranged between the pyrolysis furnace and the solid-product sump through a gas conduit provided with a gas-meter and a gas-flow control valve and inserting a circulation ventilator and a suction control valve are joined to the outlet gas conduit of the separating unit(s), furthermore consists of a by-pass gas conduit provided with a gas-flow control
- 20 valve arranged after the circulation ventilator, the by-pass gas conduit is joined to the heating apparatus and the cell cavity of the pyrolysis furnace provided with a temperature detector as well as pressure gauge and/or pressure transmitter, and the latter is connected to the controlling means of the suction control valve.

- 25 In a preferred embodiment of the closed-loop pyrolysis system according to the invention the pyrolysis furnace is a rotary-drum furnace, and its heating apparatus is an oil burner.

It is advantageous furthermore, if the liquid outlet of the separating unit is joined to the oil burner.

- 30 In a further preferred embodiment the solid-product sump is provided with a sampling unit.

In a preferred embodiment the gas-meter is a measuring orifice.

In a simple embodiment according to the invention the gas coolers are of water-cooled condensers, while their separating units are of gravitational separating units, i.e. sumps having gas-channel outlet and liquid outlet.

5 In a given case, the separating unit(s) is a cyclone separator or vortex tube known in itself.

In a preferred embodiment according to the invention, due to safety reasons to the closed gas conduits an oxygen and hydrocarbon concentration meter is coupled.

Brief Description of the Drawings

10 The invention is described in detail with the aid of the enclosed drawing presenting the simple embodiment of the pyrolysis system respectively its operation according to the invention by way of example, in which: on

Figure 1 shows the block diagram of the pyrolysis system, indicating the fundamental controlling means.

Description of the Preferred Embodiments

15 In the case of the embodiment according to the Fig. 1 the pyrolysis furnace 1 of the pyrolysis system according to the invention is a drum-type furnace of adjustable position, which is provided with a heating apparatus 2 (gas or oil burner) for heating the outer cover and with a flue-gas outlet channel 19.

20 To the drum-type pyrolysis furnace 1, onto its one end a standing dosing tank 21 is joined. Therein are placed the rubber granules advantageously with the grain size of 1 to 5 mm, which is continuously fed into the reactor chamber of the pyrolysis furnace 1. (The mass flow of the rubber waste can be controlled.)

25 Onto the other end of the pyrolysis furnace 1 through the heat exchanger 3 is joined the solid-product sump 7. The gas collector conduit 15 joining to the reactor chamber of the pyrolysis furnace 1 serves for the drainage of the hot hydrocarbon gases released during the decomposition of the rubber during the pyrolysis, which (gas collector conduit 15) is well-known in itself and joins to the gas cooler 4, whereto the separating unit 5 is connected. In our example the gas cooler 4 consists of two series connected water-cooled 4a and 4b condensers, to the output of which one separating unit 5a and 5b (simple liquid collecting sump based on the gravity) are connected. The
30

gas space of the separating unit 5b is connected through the gas conduit 16, by inserting a control valve 8 controlling the exhaustion through a circulation ventilator 6 partly to the heat exchanger 3 partly to the heating apparatus 2 by means of a by-pass gas conduit 18. In the embodiment according to the invention - wherein the heating apparatus 2 of the pyrolysis furnace 1 comprises an oil burner - the liquid space of the separating unit 5a is also joined to the heating apparatus 2. To the gas conduit 17 joining to the heat exchanger 3 a gas-flow control valve as well as a gas-meter 11 (in our example measuring orifice) are joined and the by-pass gas conduit 18 is also provided with a gas-flow control valve 10. To ensure the adjustment (respectively controlling) into the reactor chamber of the pyrolysis furnace 1 a temperature detector 13 and a pressure gauge and/or pressure transmitter 12 are joined, the latter of which is in connection with the actuating unit of the control valve 8; while the solid-product sump 7 is provided with a sampling unit 20. Furthermore, in the Figure is represented the concentration meter 14 joining to the gas conduit 16 as well, by the aid of which the composition of recycle gas compound, especially its O₂, H₂ and CH content (low explosibility limit) can be continuously controlled in order to avoid the explosion risk.

In the figure the connection of the units are represented by full line, the direction of the material flow is shown by arrow, while the connection of the detecting elements and actuating units for controlling respectively adjusting tasks is represented by dash line.

The operation respectively working principle of the pyrolysis system can be followed on the basis of the Figure. Bringing into service the closed system has to be filled with inert gas of air pressure, expediently with CO₂ gas or with inert gas of high CO₂ content, then by means of operating the circulation ventilator 6 the pressure is adjusted to the value of $\Delta p = 0$ -(-30) water column mm less than the atmospheric pressure. The mild suction ensures - as the air-consistency of the system cannot be ensured in the practice, respectively difficult to realize - that the pyrolysis product should not get to the environment, preventing the contamination of the environment respectively the material loss, and at the same time, the entering air respectively its O₂ content is negligibly small and does not disturb the process of the pyrolysis.

The circulation ventilator 6 continuously circulates the recirculated inert gas in counterflow with the fed rubber grinds, the quantity of which during the process increasingly extends and dresses (as a result of the pyrolysis process). The by-pass gas conduit 18 provided with gas-flow control valve 10 and joining to the heating apparatus 2

serves for drainage of the spare gas quantity, respectively for utilization of its inflammable CH content.

The extent of the decomposition of the rubber waste, the quantitative proportions of the solid- and liquid products respectively their composition - naturally in the function of the fed initial reactant - depend fundamentally on the conditions of the pyrolysis taking place in the pyrolysis furnace 1, which is determined in addition to its temperature T, by the contact time of the rubber waste respectively its contact time with the counterflow gas (the time spent together). (Naturally it can be influenced by catalytic agent). Its coordinated adjustment (respectively controlling) is ensured by the detectors fitted into the system respectively by the controlling means, furthermore by the formation of the drum-type pyrolysis furnace 1.

The composition of the generated solid product is checked by the sampling unit 20 joining to the solid-product sump 7. The content of its volatile component is extremely characteristic to the extent of the decomposition. (Should the content of the volatile component is $\leq 1\%$, the decomposition of the carbon compound can be considered practically complete.) Depending on the result of the sampling there is a possibility for controlling the temperature of the pyrolysis furnace 1. By increasing the temperature the liquid-product yield increases, more exactly, the hydrocarbon content of the hot gas developing in the pyrolysis furnace 1, and there is a possibility to control the stay-together period, the latter can be influenced e.g. by the feeding rate of the rubber grinds as well as controlling the gas flow speed and the gas flow quantity. The latter is made possible by the gas-meter 11 inserted into the gas conduit 17 as well as by the gas flow control valves 9 and 10, by means of which the gas quantity being in the gas conduits 17 and 18 as well as the rate of the gas quantity can be adjusted, in the function of the measured value.

The dwell time of the solid material (rubber grids) in the pyrolysis furnace 1 takes about 10 to 120 minutes, the dwell time of the gas phase takes 1 to 10 sec depending on the required composition of the generated products.

From the pyrolysis furnace 1 through the gas collector conduit 15 the exiting gas is of 400 to 600 °C temperature, which will be cooled by means of conducting to the separating unit (in our example into the gas coolers 4a and 4b respectively into the separating units 5a and 5b) and the so condensed liquid product - in our example in two fractions - is separated from the gas. The composition and the quantity of the liquid

- 7 -

product depend on the feedstock and essentially on the conditions of the pyrolysis. Its quantity considering the feedstock is of 40 to 55 weight percent, while considering its composition, it can be considered light fuel, which is of natural oil type, rich in olefins and suitable for direct utilization or further processing. The most essential feature of this liquid phase is in that - contrary to the natural oils - its sulfur content is very low, i.e. 0,6 to 0,8 percent. It is about the 1/3 of the sulfur content of the feedstock, while the further part of 2/3 accumulate in the solid product (coke), the gas phase of small quantity contains only slight sulfur compound, so the flue gas can be exited direct to the free.

10 The recooled gas (the mixture of the inert gas and the generated CH gas) passing through the heat exchanger 3 contacts with the hot coke coming out of the pyrolysis furnace 1, and cooling it down considerably pre-heats itself. By this pre-heating the heating energy requirement of the system can be reduced by about 20-30 percent.

The comburent content of the gas mixture enriched by hydrocarbon amounts to about 5-15 percent, which passing through the gas conduit 18 into the heating apparatus 2 will be utilized. By means of burning of the hydrocarbon comprising in the redundant gas - depending on the condition of the pyrolysis - the 40 to 60 percent of the heat energy requirement can be ensured.

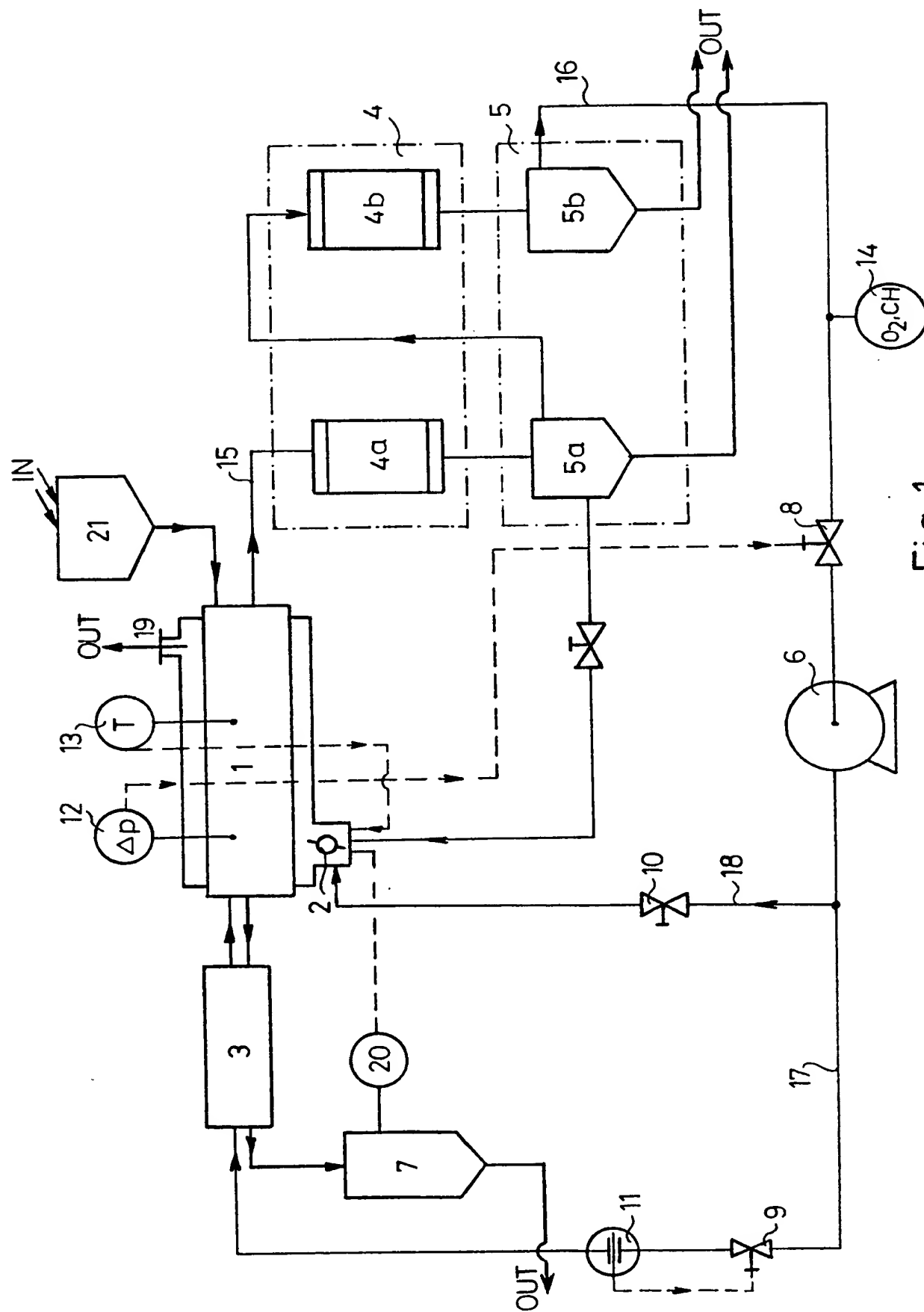
20 The further required heat energy is ensured by burning about the 10 to 25 percent of the liquid product separated in the separating unit.

Accordingly, the closed-loop continuously operating pyrolysis system according to the invention generates itself the energy required for its operation, meanwhile produces re-utilizable, environment protecting end-product from the cheap, waste basic components, and the resultant by-products neither load nor pollute the environment.

CLAIMS

1. Closed-loop continuous operating pyrolysis system for processing rubber waste, comprising pyrolysis furnace provided with dosing tank, flue-gas channel and external heating unit, furthermore, to the pyrolysis furnace gas cooler(s) and separating unit(s) as well as solid-product sump are joined by means of gas collector conduit, **characterized in** that the heat exchanger (3) arranged between the pyrolysis furnace (1) and the solid-product sump (7) through a gas conduit (17) provided with a gas-meter (11) and a gas-flow control valve (9) and inserting a circulation ventilator (6) and a suction control valve (8) are joined to the outlet gas conduit (16) of the separating unit(s) (5, 5a, 5b), furthermore consists of a by-pass gas conduit (18) provided with a gas-flow control valve (10) arranged after the circulation ventilator (6), the by-pass gas conduit (18) is joined to the heating apparatus (2) and the cell cavity of the pyrolysis furnace (1) provided with a temperature detector (13) as well as pressure gauge and/or pressure transmitter (12), and the latter is connected to the controlling means of the suction control valve (8).
2. Closed-loop continuous operating pyrolysis system according to the Claim 1, **characterized in** that its pyrolysis furnace (1) is a rotary-drum furnace, and its heating apparatus (2) is an oil burner.
3. Closed-loop continuous operating pyrolysis system according to the Claim 1 or 2, **characterized in** that the liquid outlet of the separating unit (5, 5a, 5b) is joined to the heating apparatus (2).
4. Closed-loop continuous operating pyrolysis system according to any of the Claims 1 or 3, **characterized in** that its solid-product sump (7) is provided with a sampling unit (20).
5. Closed-loop continuous operating pyrolysis system according to any of the Claims 1 or 4, **characterized in** that its gas-meter (11) is a measuring orifice.
6. Closed-loop continuous operating pyrolysis system according to any of the Claims 1 or 5, **characterized in** that its gas coolers (4, 4a, 4b) are of water-cooled condensers, while their separating units (5, 5a, 5b) are of gravitational separating units having gas-channel outlet and liquid outlet.

7. Closed-loop continuous operating pyrolysis system according to any of the Claims 1 or 6, *characterized in* that to one of their gas conduits (16, 17, 18) a concentration meter is coupled.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/HU 98/00034

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C10B53/00 C10B1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C10B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 89 04355 A (HOLLAND) 18 May 1989 see page 5, paragraph 5 - page 6, paragraph 1 see page 7, paragraph 2 ----	1
A	DE 38 35 451 A (BERGMANN) 19 April 1990 see column 5, line 38 - column 6, line 32 ----	1,2
A	DE 35 31 647 A (KLÖCKNER-HUMBOLDT-DEUTZ) 12 March 1987 see column 7, line 28-63 ----	1
A	US 4 235 676 A (CHAMBERS) 25 November 1980 see column 3, line 5 - column 5, line 47 ----	1,6
A	DE 37 21 451 C (ASEA BROWN BOVERI) 8 December 1988 see column 1; claims 1-4 -----	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 July 1998

Date of mailing of the international search report

28/07/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wendling, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/HU 98/00034

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 8904355	A	18-05-1989	DE 3880155 A EP 0409835 A JP 3502202 T US 5084141 A US 5330623 A	13-05-1993 30-01-1991 23-05-1991 28-01-1992 19-07-1994
DE 3835451	A	19-04-1990	NONE	
DE 3531647	A	12-03-1987	NONE	
US 4235676	A	25-11-1980	NONE	
DE 3721451	C	08-12-1988	CN 1030248 A,B EP 0297432 A JP 1045493 A US 4851084 A	11-01-1989 04-01-1989 17-02-1989 25-07-1989